

# 論文の内容の要旨

## 論文題目     **Crystal Structure and Physical Properties of Layered Cobalt Oxide (Bi,Pb)-Sr-Co-O** (和訳 層状コバルト酸化物 (Bi,Pb)-Sr-Co-O の結晶構造と物性)

山本 剛

### 1 研究の背景と目的

層状コバルト酸化物 (Bi,Pb)-Sr-Co-O は 1986 年の高温超伝導体発見直後の新超伝導体探索の研究の中で、1989 年に J. M. Tarascon らによって  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  (Co232) として報告された [1]。この物質はこれまで  $T_c=90$  K 級の高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) の Cu サイトを Co で置換した構造を持つと考えられていた。この物質は超伝導転移は示さなかったため、その後それほど積極的に研究されることはなかったが、数年前この物質が Bi サイトを Pb で置換することにより金属的な電気伝導を示し、さらに低温で比較的大きな負の磁気抵抗を伴う磁気秩序を示すことが私の所属する研究室で発見された [2]。また最近この物質は同じ層状 Co 酸化物の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [3] と同様に大きな熱起電力を示すことが明らかになり、応用面でも注目を浴びている [4]。しかしこの物質の物性に関しては未知の部分が多い。この物質の物性を主に担うと考えられる Co イオンは光電子分光の結果から 3 価の低スピン状態をとると考えられる。従って  $\text{Bi}^{3+}$  を  $\text{Pb}^{2+}$  で置換するということが、Co イオンの  $t_{2g}$  軌道にホールをドープすることと考えられるが、その結果伝導キャリアも局在スピンも共に増大するように見えるのは高温超伝導体のキャリアドーピングのセンスからすれば不思議な結果である (しかも局在スピンは order までしてしまう!)。一見一種類に見える  $\text{Co}^{4+}$  イオンが一体どのようにしてこのような二面性を持つのであろうか。一方この物質において根本的に問題なのは、Tarascon らの最初の報告以来、結晶構造が完全には決定されていないということである。冒頭で述べたようにこの物質は Bi2212 の Cu 置換体と考えられていたが、それは X 線構造解析によって確かめられたわけではなく、また我々を含めていくつかのグループが指摘しているように Sr の組成比が結晶構造から予想される値 3 よりも実際はかなり低くむしろ 2 に近いなど不自然な点があった。そこで本研究はまず始めにこの物質の結晶構造をもう一度調べ直し、その上でこの物質が示す物性、即ち  $d$  電子の二面性や磁気秩序、そして大きな熱起電力の起源に関して知見を得ることを研究目的としている。

### 2 実験結果及び考察

#### 2.1 結晶構造 [5]

この物質の結晶構造に関する研究は電子顕微鏡による構造評価によって大きく前進した。図 1 は、 $\text{Bi}_{1.42}\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.87}\text{O}_y$  単結晶の  $ab$  面内での電子線回折像である。最も重要なことは、 $ab$  面内で二つの異なる基本格子からの反射が見られるということである。これは *misfit* 構造といわれる構造を持つ物質の特徴で、結晶の中に独立な二つの格子定数が存在する (今の場合は  $a$  軸が共通で、長さの異なる  $b$  軸を持った二つの *subcell* が  $c$  方向に交互に積層している。) ことを表している。このような構造を持った結晶の場合 X 線による構造解析は一般に複雑であるが、更に詳細な研究の結果、この物質の格子定数、化学組成が最近フランスのグループによって報告された *misfit* 化合物  $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$  のものと非常によく一致していることが分かった [6]。この物質の一番の特徴は Co イオンが  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の場合と同様の三角格子を形成している点である。勿論我々の作製した結晶の結晶構造が彼らの報告と完全に同一であるという保証はないが、少なくとも基本的な構造、すなわち  $\text{CoO}_2$  の *hexagonal* 型の *subcell*

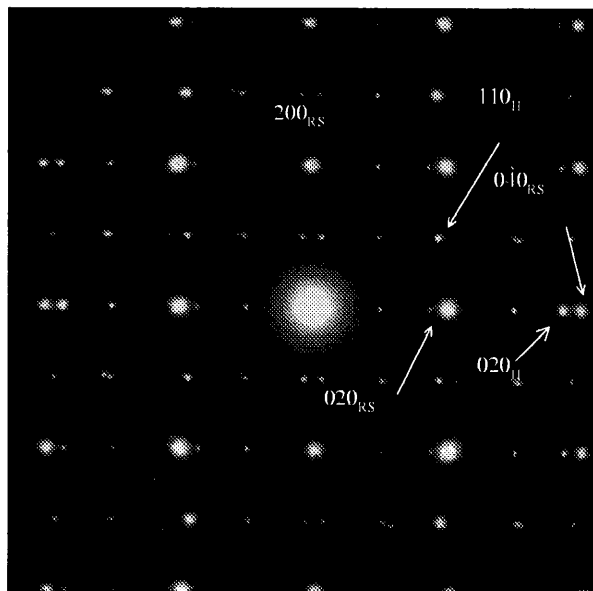


図 1:  $\text{Bi}_{1.42}\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.87}\text{O}_y$  の  $ab$  面内での電子線回折像 [5]

と Bi-Sr-O の *rock salt* 型の *subcell* との積層構造、は両者で同一であると思われる。ここに我々はこの物質が *misfit* 化合物であり、これまで 10 年以上にわたって信じられてきた結晶構造とは全く別の構造を持つという結論に達した。一方、構造解析の研究を進める中でもう一点重要な事実を見出した。格子定数の Pb 濃度依存性を調べたところ Bi を Pb で 10 % 程度置換したところで格子定数に不連続な変化があることを発見したのである。電子顕微鏡の観察結果により、この変化は主に (Bi,Pb)-Sr-O の *subcell* で生じており、 $\text{CoO}_2$  の *subcell* は殆ど変化していないということが分かった。すなわち結晶構造の中の特定の部分のみで構造相転移がおこるとい興味深い性質を示していると言える。以上の結果から本系の物性を議論する上で極めて重要な情報が得られた。それらをまとめると、

1.  $\text{CoO}_2$  は四角格子ではなくて、三角格子を形成している。
2. Pb 濃度 10 % 付近で *rock salt* の *subcell* が構造相転移を起こす。

となる。

## 2.2 物性測定

図 2 は Pb 濃度の異なる 3 つの単結晶試料の面内、面間の電気抵抗およびホール係数の温度依存性である。まず  $\rho_{ab}$  は室温付近では 3 ~ 5  $\text{m}\Omega\text{ cm}$  程度の絶対値を持ち金属的な温度依存性を示す。しかし低温になると *minimum* を持った後、抵抗は上昇する。Pb を置換すると室温での絶対値はそれほど変化しないが、より低温まで金属的な温度依存性を示すようになり、絶対零度に向かっの抵抗の発散は急激に抑制される。一方、 $\rho_c$  の絶対値は  $\rho_{ab}$  と比較して  $10^3 \sim 10^4$  倍大きく非常に二次元性の強い系であることがわかる。 $\rho_c$  は Pb 置換によって、全体的な絶対値が減少するとともに、 $x = 0.44$  の試料では 200 K 付近に特徴的なプラトーを持ちさらに低温では金属的な温度依存性を示している。すなわち Pb 置換は異方性を弱めていることが分かる。ホール係数は室温で  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$  程度で高温超伝導体や  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  と比べて一桁大きな値を示す。また非常に特徴的な温度依存性を示しており、キャリアが単一ではない可能性を示唆している。

次にこの系の磁気秩序について見てみる。当初この強磁性は結晶の  $c$  軸方向を容易軸とする強磁性だと考えていたが、さらに詳細に異方性や磁場依存性などを測定してみるとそれほど単純ではないことが分かった。図 3 は 1000 Oe 下での磁化の温度依存性の異方性を測定した結果である。

これより確かに  $c$  方向では強磁性的な振る舞いが見られるが、 $ab$  方向でむしろ反強磁性、あるいはスピングラス的な振る舞いが見られる。(交流帯磁率の結果は、転移温度の周波数依存性や 3 次の高調波の異常などが見られており、後者の可能性を支持している。) このことからこの物質が示す強磁性的振る舞いは  $ab$  面内でガラス的に配列しているスピンの  $c$  方向に傾いて起き上がった弱強磁性である可能性が高いと考えられる。

一方、この物質が他の Co 酸化物などに比べて大きな負の磁気抵抗を示すことは早い段階から分かっていた。図 4 は  $x = 0.51$  の単結晶試料の磁場中での面内電気抵抗率の温度依存性である。弱強磁性転移に対応する cusp が磁場の印加とともに高温側にシフトしており、この磁気抵抗が系の磁気状態に密接に関わっていることを示唆している。しかし、奇妙なことに負の磁気抵抗は弱強磁性転移温度よりもはるかに高温の 100 K 付近から発現している。その後磁気抵抗の印加磁場方向依存性を調べた結果、本系における負の磁気抵抗の起源は必ずしも一つではないことが分かった。即ち、上で述べたスピン散乱の減少に起因すると思われる磁気抵抗以外に、何らかの理由でより高温から、かつ系の磁気状態とは一見無関係に発現している磁気抵抗が存在していることが明らかになった。

### 2.3 考察

以上に挙げた本系の輸送特性、磁気特性を理解するためにはどのようなモデルを出発点にすればよいであろうか。最近溝川らによって本系における光電子分光の測定が行われた [9]。その結果の最大の特徴は ARPES における価電子帯のピーク幅が大きく、分散がそれに比べて非常に小さいことである。これは本系の伝導電子が phonon との結合が強く、また Co-O-Co のボンド角が  $90^\circ$  に近いために、狭いバンド幅のバンドを形成していることを示唆している。実際、本系の低温での比熱の結果 [8] はそれとは矛盾しないし、また本系を含めた “hexagonal CoO<sub>2</sub> ブロック” を持つ一連のコバルト酸化物でいずれも大きな熱起電力が観察されることとも consistent である。この結果から Co<sup>4+</sup> は有効質量の重い polaron を形成しており、これが高温側では電気伝導を担い、低温では局在して局在モーメントとして振舞うと考えられる。転移温度よりはるかに高温から現れる負の磁気抵抗は、ゼーマン効果によって易動度端を越えて励起されたキャリアによるものと考えられる。しかしこれだけでは磁気秩序の発現あるいは Hall 係数の温度変化を説明するのが難しい。一方、最近 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> におけるバンド計算が報告されている [10]。それによれば Co の  $t_{2g}$  軌道は、結晶場により非縮退でコバルト面に垂直方向に伸びた  $a_{1g}$  軌道と 2 重に縮退した  $e_\pi$  軌道に分裂し、電気伝導は主に  $a_{1g}$  軌道の酸素  $p_z$  軌道を介した hopping によって起こると考えられる。しかし  $a_{1g}$  軌道以外にも  $a_{1g}$  と  $e_\pi$  が混成した軌道もフェルミレベルに分散を持っており、multi band となっている。もちろんこの議論をそのまま Bi-Sr-Co-O に持ち込むのは乱暴だが、少なくとも X 線の結果から CoO<sub>2</sub> ブロックが受ける歪は Bi-Sr-Co-O と NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は定性的には同じであり、Bi-Sr-Co-O においてホールが  $z$  方向に伸びた軌道に主に入っているということも、X 線吸収の実験により確かめられている。今仮に Bi-Sr-Co-O においてもバンド幅の狭い  $a_{1g}$  と比較的バンド幅の広い  $a_{1g} + e_\pi$  という二つの軌道が存在し、前者の軌道のキャリアが上述の polaron となり後者のそれが低温まで mobile なキャリアであるとするなら、polaron が局在している低温領域では、“局在スピン”+“mobile キャリア”という磁性半導体のような状況が実現していると考えられる。実際、(Ga,Mn)As などの III-V 族希薄磁性半導体は本系と非常に良く似た物性を示し、そのアナロジーで考えれば、系の磁性と結びついた負の磁気抵抗は mobile キャリアの localized polaron による散乱確率の減少と解釈できるし、面内のガラス的な秩序は mobile carrier を媒介と

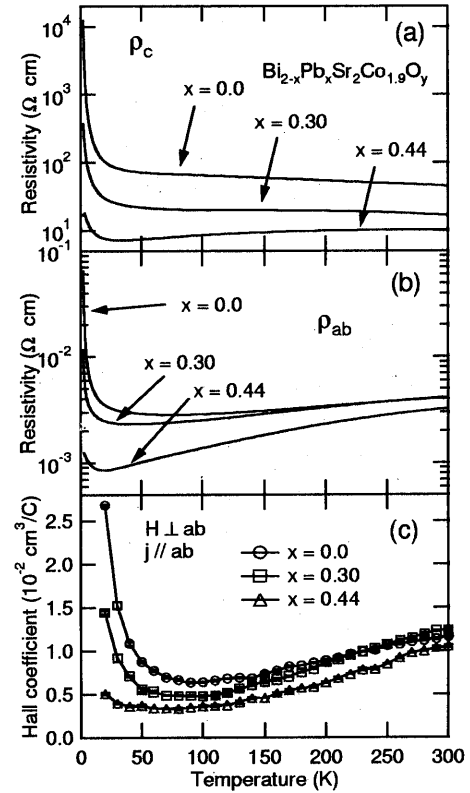


図 2: (Bi,Pb)-Sr-Co-O の面内、面間電気抵抗率及びホール係数の温度依存性 [8]

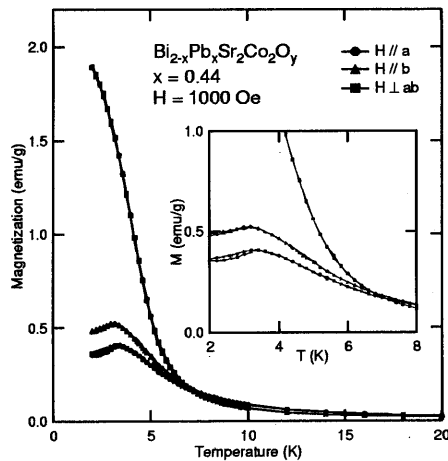


図 3: (Bi,Pb)-Sr-Co-O における磁化の温度依存性の異方性 [7]

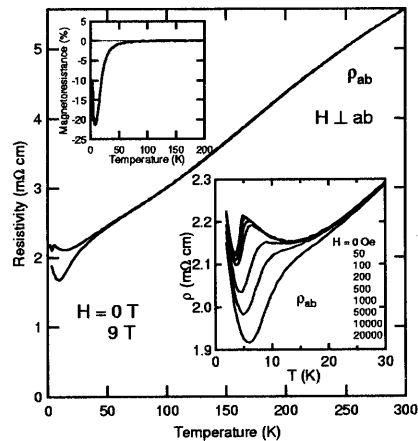


図 4:  $x = 0.51$  単結晶試料の磁場中での面内電気抵抗率の温度依存性 [8]

した localized polaron 間の RKKY 相互作用として解釈できよう。スピンの canting については、まだ断定は出来ないが、少なくとも結晶の対称性からすれば DM 相互作用によるものと考えても矛盾はない。

### 3 まとめと今後の課題

高温超伝導体 Bi2212 の置換物質とされていた Pb-doped Co232 の結晶構造を調べなおすことによって、この物質が“三角格子”+“misfit 構造”という予想外に興味深い舞台設定になっていることが分かった。ここで見られる複雑な輸送特性、磁気特性はやはり本質的にこの構造に起因するものである。本系において見られる  $d$  電子の二面性は、バンド幅の異なる二つの軌道の存在を仮定することでうまく説明できるように思われるが、このモデルの妥当性を確かめるためには今後より詳細な ARPES 測定、あるいは spin に関してマイクロな情報を与えてくれる ESR、NMR の測定が重要だと思われる。

### 参考文献

- [1] J. M. Tarascon *et al.*: Solid State Commun. **71** (1989) 663.
- [2] I. Tsukada *et al.*: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **494** (1998) 119.
- [3] I. Terasaki *et al.*: Phys. Rev. B **56** (1997) R12685.
- [4] T. Itoh *et al.*: Int. Conf. Thermoelectr. Proc. **17** (1998) 595.
- [5] T. Yamamoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L747.
- [6] H. Leligny, *et al.*: C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc. **2** (1999) 409.
- [7] I. Tsukada *et al.*: to appear in J. Phys. Soc. Jpn.
- [8] T. Yamamoto *et al.*: unpublished data.
- [9] T. Mizokawa *et al.*: preprint.
- [10] D. J. Singh: Phys. Rev. B **61** (2000) 13397.